

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-328205

(P2000-328205A)

(43)公開日 平成12年11月28日 (2000.11.28)

(51)Int.Cl.⁷

C 22 C 38/00

38/54

H 01 M 8/02

8/10

識別記号

3 0 2

F I

C 22 C 38/00

38/54

H 01 M 8/02

8/10

テマトド (参考)

3 0 2 Z 5 H 0 2 6

審査請求 有 請求項の数 2 OL (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平11-144065

(71)出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 藤谷 芳男

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住

友金属工業株式会社内

(72)発明者 関 彰

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住

友金属工業株式会社内

(74)代理人 100103481

弁理士 森 道雄 (外1名)

(22)出願日

平成11年5月24日 (1999.5.24)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 通電電気部品用フェライト系ステンレス鋼および燃料電池

(57)【要約】

【課題】接触電気抵抗が小さく、特に固体高分子型燃料電池のセバレータ環境で、高価な表面処理を施すことなく、無垢のままで使用しても、溶出金属イオンの少ないフェライト系ステンレス鋼、そのステンレス鋼からなるバレータを備えた固体高分子型燃料電池の提供。

【解決手段】重量%で、C:0.08%以下、Si:0.01~1.5%、Mn:0.01~1.5%、P:0.035%以下、S:0.01%以下、Cr:17~36%、Al:0.001~0.2%、B:0.0005~3.5%、N:0.035%以下、必要によりNi%、N、Mo、Cuを含有し、かつCr、MoおよびB含有量は下記式を満足しており、残部Feおよび不可避不純物からなり、鋼中のBがM₁B型硼化物として析出しているフェライト系ステンレス鋼およびその鋼からなるセバレータを備えた燃料電池。

17%≤Cr+3Mo-2.5B

ただし、式中の各元素記号は含有量(重量%)を示す。



【特許請求の範囲】

【請求項1】重量%で、C:0.08%以下、Si:0.01~1.5%、Mn:0.01~1.5%、P:0.035%以下、S:0.01%以下、Cr:17~36%、Al:0.001~0.2%、B:0.0005~3.5%、N:0.035%以下、Ni:0~5%、Mo:0~7%、Cu:0~1%を含有し、かつCr、MoおよびB含有量は下記式を満足しており、残部Feおよび不可避不純物からなり、鋼中のBがM、B型硼化物として析出していることを特徴とする接触電気抵抗の低い通電電気部品用フェライト系ステンレス鋼。

$$1.7\% \leq Cr + 3Mo - 2.5B$$

ただし、式中の各元素記号は含有量(重量%)を示す。

【請求項2】固体高分子電解質膜を中心にして燃料電極膜と酸化剤電極膜を重ね合わせた単位電池を複数個、単位電池間にセバレータを介在させて積層した積層体に、燃料ガスと酸化剤ガスを供給して直流電力を発生させる固体高分子型燃料電池において、セバレータが請求項1記載のフェライト系ステンレス鋼からなることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、通電電気部品として用いられる接触電気抵抗が低いフェライト系ステンレス鋼、自動車搭載用や家庭用等の小型分散型電源として用いられる前記ステンレス鋼からなるセバレータ(バイポーラプレートと呼ばれることがある)を備えた固体高分子型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】フェライト系ステンレス鋼は、その表面に不働態体皮膜が形成されているため耐食性に優れています。しかし、表面の不働態体皮膜は電気抵抗が大きいため、小さい接触電気抵抗が要求される通電用として使用される電気部品には適していない。不働態体皮膜の厚さが厚くなれば耐食性はより優れたものとなるが、電気抵抗はより大きくなる傾向にある。

【0003】フェライト系ステンレス鋼の接触電気抵抗を小さくすることができれば、フェライト系ステンレス鋼を耐食性が要求される通電電気部品として使用することが可能となる。優れた耐食性と小さい接触電気抵抗が要求される通電電気部品の一つに固体高分子型燃料電池のセバレータがある。

【0004】燃料電池は、水素および酸素を利用して直流電力を発電する電池であり、固体電解質型燃料電池、溶融炭酸塩型燃料電池、リン酸型燃料電池および固体高分子型燃料電池などがある。燃料電池の名称は、電池の根幹をなす「電解質」部分の構成材料に由来している。

【0005】現在、商用段階に達している燃料電池には、リン酸型燃料電池、溶融炭酸塩型燃料電池がある。

燃料電池のおおよその運転温度は、固体電解質型燃料電池で1000°C、溶融炭酸塩型燃料電池で650°C、リン酸型燃料電池で200°Cおよび固体高分子型燃料電池で80°Cである。

【0006】固体高分子型燃料電池は、運転温度が80°C前後と低く起動-停止が容易であり、エネルギー効率も40%程度が期待できることから、小規模事業所、電話局などの非常用分散電源、都市ガスを燃料とする家庭用小型分散電源、水素ガス、メタノールあるいはガソリンを燃料とする低公害電気自動車搭載用電源として、世界的に実用化が期待されている。

【0007】上記の各種の燃料電池は、「燃料電池」という共通の呼称で呼ばれているものの、それぞれの電池構成材料を考える場合には、全く別物として捉えることが必要である。使用される電解質による構成材料の腐食の有無、380°C付近から顕在化し始める高温酸化の有無、電解質の昇華と再析出、凝結の有無等により求められる性能、特に耐食性能が、それぞれの燃料電池で全く異なるためである。実際、使用されている材料も様々であり、黒鉛系素材から、Niクラッド材、高合金、ステンレス鋼と多様である。

【0008】商用化されているリン酸型燃料電池、溶融炭酸塩型燃料電池に使用されている材料を、固体高分子質型燃料電池の構成材料に適用することは全く考えることができない。

【0009】図1は、固体高分子型燃料電池の構造を示す図で、図1(a)は、燃料電池セル(単セル)の分解図、図1(b)は燃料電池全体の斜視図である。同図に示すように、燃料電池1は単セルの集合体である。単セルは、図1(a)に示すように固体高分子電解質膜2の1面に燃料電極膜(アノード)3を、他面には酸化剤電極膜(カソード)4が積層されており、その両面にセバレータ5a、5bが重ねられた構造になっている。

【0010】代表的な固体高分子電解質膜2としては、水素イオン(プロトン)交換基を有するフッ素系イオン交換樹脂膜がある。

【0011】燃料電極膜3および酸化剤電極膜4には、粒子状の白金触媒と黒鉛粉、必要に応じて水素イオン(プロトン)交換基を有するフッ素樹脂からなる触媒層が設けられており、燃料ガスまたは酸化性ガスと接触するようになっている。

【0012】セバレータ5aに設けられている流路6aから燃料ガス(水素または水素含有ガス)Aが流されて燃料電極膜3に水素が供給される。また、セバレータ5bに設けられている流路6bからは空気のような酸化性ガスBが流され、酸素が供給される。これらガスの供給により電気化学反応が生じて直流電力が発生する。

【0013】固体高分子型燃料電池セバレータに求められる機能は、(1)燃料極側で、燃料ガスを面内均一に供給する“流路”としての機能、(2)カソード側で生

成した水を、燃料電池より反応後の空気、酸素といったキャリアガスとともに効率的に系外に排出させる“流路”としての機能、(3)長時間にわたって電極として低電気抵抗、良電導性を維持する単セル間の電気的“コネクタ”としての機能、および(4)隣り合うセルで一方のセルのアノード室と隣接するセルのカソード室との“隔壁”としての機能などである。

【0014】これまで、セバレータ材料としてカーボン板材の適用が鋭意検討されてきているが、カーボン板材には“割れやすい”という問題があり、さらに表面を平坦にするための機械加工コストおよびガス流路形成のための機械加工コストが非常に高くなる問題がある。それそれが宿命的な問題であり、燃料電池の商用化そのものを難しくさせかねない状況がある。

【0015】カーボンの中でも、熱膨張性黒鉛加工品は格段に安価であることから、固体高分子型燃料電池セバレータ用素材として最も注目されている。しかしながら、ガス透過性を低減して前記隔壁としての機能を付与するためには、“複数回”に及ぶ樹脂含浸と焼成を実施しなければならない。また、平坦度確保および構形成のための機械加工コスト等今後も解決すべき課題が多く、実用化に至っていない。

【0016】こうした黒鉛系素材の適用の検討に対峙する動きとして、コスト削減を目的に、セバレータにステンレス鋼を適用する試みが開始されている。

【0017】特開平10-228914号公報には、金属製部材からなり、単位電池の電極との接触面に直接金めっきを施した燃料電池用セバレータが開示されている。金属製部材として、ステンレス鋼、アルミニウムおよびNi-鉄合金が挙げられており、ステンレス鋼としては、SUS304が用いられている。この発明では、セバレータは金めっきが施されているので、セバレータと電極との接触抵抗が低下し、セバレータから電極への電子の導通が良好となるため、燃料電池の出力電圧が大きくなるとされている。

【0018】特開平8-180883号公報には、表面に形成される不働態膜が大気により容易に生成される金属材料からなるセバレータが用いられている固体高分子電解質型燃料電池が開示されている。金属材料としてステンレス鋼とチタン合金が挙げられている。この発明では、セバレータに用いられる金属の表面には、必ず不働態膜が存在しており、金属の表面が化学的に侵され難くなつて燃料電池セルで生成された水がイオン化される度合いが低減され、燃料電池セルの電気化学反応度の低下が抑制されるとされている。また、セバレータの電極膜等に接触する部分の不働態膜を除去し、貴金属層を形成することにより、電気接触抵抗値が小さくなるとされている。

【0019】しかしながら、上記の公開公報に開示されている表面に不働態膜を備えたステンレス鋼のような金

属材料をそのままセバレータに用いても、耐食性が十分でなく金属の溶出が起こり、溶出金属イオンにより担持触媒性能が劣化（以下、担持触媒の被毒と記す）する。また、溶出後に生成するCr-OH、Fe-OHのような腐食生成物により、セバレータの接触抵抗が増加するという問題があるので、金属材料からなるセバレータには、コストを度外視した金めっき等の貴金属めっきが施されているのが現状である。

【0020】これまでの金属材料のセバレータへの適用は、適用したという実績があるにすぎず、実用化にはほど遠い状況がある。

【0021】セバレータとして、高価な表面処理を施さない“無垢”で適用できる、電池環境での電気伝導性に優れ、接触電気抵抗が小さいと共に、耐食性に優れたステンレス鋼の開発が極めて強く望まれており、ステンレス鋼製セバレータの実用化が固体高分子型燃料電池の商用化、適用拡大の成否を握っていると言っても過言ではない。

【0022】
20【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、接触電気抵抗が小さく、特に固体高分子型燃料電池のセバレータ環境で、高価な表面処理を施すことなく無垢のままで使用しても、溶出金属イオンの少ないフェライト系ステンレス鋼およびそのステンレス鋼からなるセバレータを備えた固体高分子型燃料電池を提供することにある。

【0023】
【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、以下の通りである。

【0024】(1) 重量%で、C: 0.08%以下、Si: 0.01~1.5%、Mn: 0.01~1.5%、P: 0.035%以下、S: 0.01%以下、Cr: 17~36%、Al: 0.001~0.2%、B: 0.005~3.5%、N: 0.035%以下、Ni: 0~5%、Mo: 0~7%、Cu: 0~1%を含有し、かつCr、MoおよびB含有量は下記式を満足しており、残部Feおよび不可避不純物からなり、鋼中のBがM₁B型硼化物として析出している接触電気抵抗の低い通電電気部品用フェライト系ステンレス鋼。

【0025】17%≤Cr+3Mo-2.5B
40ただし、式中の各元素記号は含有量（重量%）を示す。
(2) 固体高分子電解質膜を中央にして燃料電極膜と酸化剤電極膜を重ね合わせた単位電池を複数個、単位電池間にセバレータを介在させて積層した積層体に、燃料ガスと酸化剤ガスを供給して直流電力を発生させる固体高分子型燃料電池において、セバレータが上記(1)記載のフェライト系ステンレス鋼からなる固体高分子型燃料電池。

【0026】ここで、M₁Bの“M”は金属元素を示す。特定の金属元素ではなく鋼中に含有されているBとの化学的親和力の強い金属元素である。Mは、共存元素

との関係より、Cr、Feを主体とし、Ni、Moを微量含有する。

【0027】具体的な例として、 $(Cr, Fe)_2B$ 、 $(Cr, Fe, Ni)_2B$ 、 $(Cr, Fe, Mo)_2B$ 、 $(Cr, Fe, Ni, Mo)_2B$ 、 $Cr_{1-x}Fe_xNi_{0.4}B$ といったものがある。いずれにしても“硼化物中の金属元素であるCr、Fe、Mo、Ni、X（ここで、XはCr、Fe、Mo、Ni以外の鋼中金属元素）とB量との間において、“(Cr重量%／Cr原子量+Fe重量%／Fe原子量+Mo重量%／Mo原子量+Ni重量%／Ni原子量+X重量%／X原子量)／(B重量%／B原子量)=2である”ことがM₂B表記の理由である。本表記法は、特殊なものではなくて極めて一般的な表記法である。

【0028】なお、セバレータとは前述した4つの機能を有するものである。すなわち、a) 燃料極側で、燃料ガスを面内均一に供給する“流路”としての機能、b) カソード側で生成した水を、燃料電池より反応後の空気、酸素といったキャリアガスとともに効率的に系外に排出させる“流路”としての機能、c) 長時間にわたって電極として低電気抵抗、良電導性を維持する単セル間の電気的“コネクタ”としての機能、およびd) 隣り合うセルで一方のセルのアノード室と隣接するセルのカソード室との“隔壁”としての機能を有するものである。これらの機能を複数枚のプレートで機能分担させる構造にする場合もある。本発明でいうセバレータとは、少なくとも上記c) の機能を有するプレートをセバレータと言う。

【0029】本発明者らは、接触電気抵抗の小さい通電電気部品用のフェライト系ステンレス鋼、特に固体高分子型型燃料電池セバレータ環境において、鋼表面から溶出する金属イオンができるだけ少なく、長時間にわたってセバレータとして使用しても、電極用黒鉛との接触電気抵抗が大きくならないステンレス鋼の開発を目指して種々の試験を実施した。その結果、以下の知見を得て本発明を完成するに至った。

【0030】a) セバレータ環境で、フェライト系ステンレス鋼は比較的良好な耐食性を発揮するが、一般的のフェライト系ステンレス鋼では金属溶出が起こる。

【0031】b) 金属溶出が起こると、腐食生成物（Feを主体とする水酸化物）が生成し、接触電気抵抗の増大をもたらし、かつ担持触媒性能に著しい悪影響を及ぼす。起電力に代表される電池性能が短時間で劣化し、水素イオン（プロトン）交換基を有するフッ素系イオン交換樹脂膜のプロトン伝導性が劣化する。

c) 表面に形成される不働態皮膜の電気抵抗は、ステンレス鋼固有のものであり、その電気抵抗を電池性能を発揮するのに十分低い値に安定して維持させることは容易でない。

【0032】d) 一方で、電池本体内環境におけるセバレータとしての耐食性を確保するためには、不働態皮膜

は必要不可欠である。

【0033】e) 耐食性確保のために不働態皮膜を強固にしても、被膜厚が厚くなると接触電気抵抗が増大し、電池効率が著しく低下する。

【0034】f) ステンレス鋼表面に析出したM₂B型硼化物が、電気伝導性に優れた接触点として作用しており、接触電気抵抗は、接触単位面積当たりの接触点数と面積、表面に形成される不働態皮膜の電気抵抗に依存している。

10 【0035】g) 鋼中にFe、Crを主体に含有するM₂B型硼化物が析出したステンレス鋼は、鋼表面の不働態皮膜の如何によらず、接触電気抵抗を維持的に低く維持することができる。

【0036】h) しかし、M₂B型硼化物を積極的に析出させると、耐食性改善元素であるCr、Mo、FeおよびNiといった元素を消費するため、Cr、Mo濃度低下による母材耐食性低下が顕著となる。そのため、鋼中Cr、Mo濃度を高め不働態皮膜を強固にして、セバレータ環境で金属の溶出を抑制するため、(Cr+3Mo-2.5B)を17%以上とする必要がある。

i) 積極的にMoを添加することで、耐食性が確保されるが、Moは溶出したとしても、アノードおよびカソード部に担持されている触媒の性能に対する影響は比較的軽微である。

【0037】

【発明の実施の形態】以下、本発明のフェライト系ステンレス鋼の化学組成を規定した理由を詳しく説明する。なお、下記の%表示は重量%を示す。

30 【0038】C: Cは、不純物ではあるが、組織制御に有効な元素である。0.08%を超えると常温韌性が劣化するため上限を0.08%とした。

【0039】Si: Siは、量産鋼においてはAlと同様に有効な脱酸元素である。0.01%未満では脱酸が不十分となり、一方1%を超えると成形性が低下するので、Si含有は0.01~1.5%とした。韌性の観点からは0.3%以下が望ましい。

【0040】Mn: 通常、Mnは鋼中のSをMn系の硫化物として固定する作用があり、熱間加工性を改善する効果がある。また、脱酸元素あるいはNiバランス調整

40 元素でもある。これらの効果を得るには、0.01%以上が必要である。一方、1.5%を超えると製造時の表面スケール生成量が多くなり鋼板表面性状がわるくなるため上限は1%とした。

【0041】P: 鋼中のPは、熱間での割れの原因となるため、Sと並んで最も有害な不純物で0.035%以下であることが必要である。低ければ低い程望ましい。

【0042】S: Sは、Pと同様最も有害な不純物で上限を0.01%とする。鋼中共存元素および鋼中のS量に応じて、Mn系硫化物、Cr系硫化物、Fe系硫化物、あるいは、これらの複合硫化物および酸化物との複

合非金属介在物としてほとんどは析出している。しかしながら、セバレー環境においては、いずれの組成の非金属介在物も、程度の差はあるものの腐食の起点として作用し、不働態化の維持、腐食溶出抑制に有害である。通常の量産鋼の鋼中S量は、0.005%超え0.008%前後であるが、上記の有害な影響を防止するためには0.004%以下に低減することが望ましい。より、望ましい鋼中S量は0.002%以下であり、最も望ましい鋼中S量レベルは、0.001%未満であり、低ければ低い程よい。工業的量産レベルで0.001%未満とすることは、現状の精錬技術をもってすれば全く問題ない。

【0043】Cr : Crは、母材の耐食性を確保する上で極めて重要な基本合金元素である。含有量は高いほど高耐食となる。3.6%を超えると熱間で割れが発生し易くなり量産規模での生産が難しくなる。また、1.7%未満では、その他の元素を変化させてもセバレータとして必要な耐食性の確保が困難となる。M₂B型硼化物形成により、耐食性向上に寄与する鋼中Cr量が低下し、母材耐食性が劣化する。そのため、鋼中CrおよびMo濃度を高め不働態被膜を強固にして、セバレータ環境で金属の溶出を抑制するため、(Cr + 3Mo - 2.5B)を1.7%以上とする必要がある。

【0044】A1 : A1は、脱酸元素として溶鋼段階で添加し、0.001~0.2%の範囲で含有量させる。本発明鋼で添加するBは、溶鋼中酸素との結合力が強い元素であり、A1脱酸により酸素濃度を下げておく必要がある。

【0045】B : Bは、本発明においてもっとも重要な元素である。Cr, Feを主体とし、Ni, Moを微量含有する(Cr, Fe), B, (Cr, Fe, Ni), BといったM₂B型硼化物として析出させることにより、不働態皮膜で覆われているステンレス鋼表面の接触電気抵抗を下げる効果がある。

【0046】ステンレス鋼におけるM₂B型硼化物析出は、耐食性低下の原因であり一般に厄介者扱いされることが多い。本発明では、これまで厄介者扱いされてきたM₂B型硼化物を積極的に析出させ、不働態皮膜形成により増大する接触電気抵抗を減じさせる「電気の通り道(迂回路)」として活用するのである。

【0047】硼化物が、接触電気抵抗を下げる効果があることは、これらの硼化物が金属的性質を有しており、不働態皮膜よりも良好な電気伝導性を有していることにより説明できる。

【0048】一般にステンレス鋼表面には、数十程度の極々薄い不働態皮膜が生成して優れた耐食性を示すが、多かれ少なかれ不働態皮膜は母材に比べて電気伝導性が劣り、接触電気抵抗を高める。不働態皮膜を薄くすることで、電気抵抗を小さくすることも可能ではあるが、腐食環境で安定して不働態皮膜を薄いままで維持する

ことは容易ではない。特に固体高分子型燃料電池内部で用いた場合、不働態皮膜を薄く維持するのは容易でない。

【0049】電気電導性に優れた硼化物が、不働態皮膜に覆われることなく表面に直接露出していることが、ステンレス鋼表面の良電気伝導性を長時間にわたって安定させることに有効である。すなわち、硼化物が耐食的に安定で、かつ表面に不働態皮膜を形成しないために、たとえ固体高分子型燃料電池内部で表面の不働態皮膜が厚くなつたとしても、鋼表面に露出している硼化物を介して良電導性が確保される。その結果、鋼表面の接触電気抵抗が高くなるのを抑制することができる。言いかえるならば、不働態皮膜に覆われることなく露出している微細な硼化物が「電気の通り道(迂回路)」として機能することで、接触電気抵抗を低く維持することができる。

【0050】一般に、Bを多量に含有させると、一ステナイト系ステンレス鋼は強度、硬度が高くなり、延性も低下して製造性が低下する。固体高分子型燃料電池用セバレータ材としての成形性を確保するためにも、鋼中の

20 Bを硼化物として析出させて、固溶B量を下げる必要がある。硼化物としてBを析出させることで、鋼の成形性が改善される。すなわち、成形性確保の点からも、鋼中のBを硼化物として析出させることが必要である。

【0051】本発明では、積極的に硼化物を析出させるために0.0005%以上、3.5%以下のBを含有量させる。3.5%を超えて含有量させることは、通常の溶解法での製造が困難となる。また、固体高分子型燃料電池セバレータ用としての常温での成形性を確保することができなくなる。好ましくは0.005~1.8%

30 で、さらに好ましくは0.05~1.20%である。鋼中のBは、通常の製造方法でそのほとんどが硼化物として析出する。1125°Cにおいても0.01%程度固溶するのみである。低温側では、固溶量はさらに低くなる。本発明鋼においても、温度、鋼中成分に依存しつつ、0.01%以下程度の微量固溶Bが存在している。

【0052】析出温度は含有量にもよるが凝固温度近傍にあり、一端析出するとほとんど再固溶しない。硼化物そのものの変形能が極めて劣ることから、B含有量が多く硼化物析出が顕著になるほど製造時、加工時の割れ問題が大きくなる。Bの含有量の増加と共に液相線が低下し、熱間での鍛造可能温度範囲も狭くなる問題がある。

ただし、B含有量が1.5%を超えて本発明で規定する上限である3.5%までの場合には相当の困難さを伴うものの工業的規模での製造は可能である。B含有量が数十ppm程度である場合には、硼化物は結晶粒界に析出する傾向が大きい。接触電気抵抗を低くする上で、硼化物が粒界、粒内いずれに析出するかはさほどの影響はない判断しているが、常温での加工性、割れ問題回避の点より均一に分散させる方が好ましい。このことから、50 B含有量を0.05%以上とするのが、硼化物の粒内の

析出量が比較的多くなることから好ましい。硼化物析出により、母材の耐食性は低下する。その理由は、硼化物が析出することでその周囲のCrが多量に消費されるからである。あらかじめ、硼化物形成により消費されるCrおよびMo量に相当するCrとMoを溶鋼の段階で添加しておくことが耐食性低下軽減に対して極めて効果的である。冷却速度の影響は比較的小さい。CrおよびMo量を、Cr + 3Mo - 2.5B%を17%以上となるように調整することが、固体高分子型燃料電池本体内部での耐食性確保に必要である。上記式の各元素にかかる係数は実験則である。

【0053】鋼中B量の定量は、試料を、AA液(10%アセチルアセトン-1%テトラメチルアンモニウムクロライド-残りメタノール)を用いる非水溶媒溶液中の定電流電解をおこなうことにより抽出した残渣中のB量を分析することにより可能である。

【0054】また、硼化物としてBと結合している金属元素の定量は、誘導結合プラズマ発光分光分析法を利用することで可能である。定性分析は、X線回折法により可能である。

Ni: Niは、不純物であり、0.035%を超えると常温靭性が劣化するので上限を0.035%とした。低ければ低い程望ましい。好ましくは0.015%以下である。

【0055】Ni: Niは耐食性、韌性を改善する効果があり、上限を5%とする。5%を超えるとフェライト系組織とすることが困難となり、その他元素の影響を受けるが、フェライト及びオーステナイト二相組織となる。二相組織となると成形性の方向性が強くなり薄板成形性が悪くなる。ごくわずかのNiがM₂B型硼化物中に含有される。

【0056】Mo: Moは、Crに比べて少量で耐食性を改善する効果があり、必要により7%以下で含有される。7%を超えて含有させると、シグマ相等の金属間化合物の析出回避が困難であり、鋼の脆化の問題から生産

が困難となるので上限を7%とした。本発明のフェライト系ステンレス鋼を固体高分子型燃料電池のセバレータとして用いた場合、たとえ鋼中のMoが溶出したとしても、アノードおよびカソード部に担持されている触媒の性能に対する影響は比較的軽微である。水素イオン(プロトン)交換基を有するフッ素系イオン交換樹脂膜の陽イオン伝導度に対する影響も小さい。

【0057】Mo含有量は、硼化物になることを考慮してCr含有量との関係で(Cr + 3Mo - 2.5B) ≥ 17%なる関係式を満たすことが必要である。

【0058】Cu: Cuの含有量は、0.01以上、1%以下とする。1%超えて含有させると、熱間での加工性を減ずることとなり量産が難しくなる。

【0059】本発明のフェライト系ステンレス鋼は、通常の溶解、分塊、熱間加工および冷間加工により製造できる。焼純、酸洗は、通常のステンレス鋼の量産に用いられる連続焼純、酸洗ラインをそのまま流用することができる。

【0060】なお、上記のように本発明のフェライト系ステンレス鋼は、固体高分子型燃料電池のセバレータ用として好適であり、セバレータを主体に説明したが、通電する電気部品で小さい接触電気抵抗が要求されるような部品に用いることができる。例えば、電線と電線または電気機械器具同志とを接続するためのコネクター等の電気部品である。

【0061】以下、具体的な実施例により本発明の効果を詳細に説明する。

【0062】

【実施例】高周波誘導加熱方式の150kg真空溶解炉で、表1に示した21種の化学組成のフェライト系ステンレス鋼を溶解した。溶解原料としては、市販の溶解原料を使用し、鋼中の不純物量を調整した。B添加には市販のFe-B合金鉄を用いた。

【0063】

【表1】

表1 (重量%、残部Fe)

No.	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	N	Al	B	Cr+3Mo-2.5B
1	0.012	0.25	0.22	0.027	0.0012	0.03	0.01	17.55	-	0.03	0.015	0.022	0.12	17.25
2	0.012	0.50	0.22	0.028	0.0011	0.04	0.01	19.53	-	0.03	0.015	0.023	0.95	17.15
3	0.013	0.54	0.26	0.011	0.0012	0.02	0.01	21.05	-	0.02	0.016	0.025	1.52	17.25
4	0.014	0.32	0.28	0.011	0.0008	0.03	0.01	22.15	-	0.04	0.019	0.023	2.01	17.12
5	0.012	0.12	0.28	0.023	0.0018	0.04	0.01	24.91	-	0.03	0.016	0.020	3.12	17.11
6	0.012	1.21	0.48	0.014	0.0016	0.02	0.25	17.50	1.12	0.03	0.015	0.028	0.0098	20.81
7	0.011	0.51	0.45	0.012	0.0016	0.05	0.21	19.67	1.11	0.03	0.016	0.021	0.98	20.55
8	0.004	0.30	0.08	0.012	0.0007	0.11	0.15	19.14	2.52	0.03	0.005	0.024	0.008	26.68
9	0.003	0.11	0.08	0.031	0.0038	0.08	0.01	21.38	2.56	0.03	0.005	0.023	0.85	26.93
10	0.002	0.12	0.11	0.025	0.0082	0.09	1.02	30.55	2.03	0.03	0.005	0.027	0.98	34.18
11	0.002	0.14	0.12	0.009	0.0081	0.50	1.51	30.69	2.02	0.03	0.008	0.028	1.02	34.20
12	0.002	0.15	0.13	0.004	0.0012	0.28	4.02	31.88	4.12	0.04	0.004	0.022	1.01	41.71
13	0.015	0.48	0.25	0.027	0.007	0.011	0.01	16.21*	-	0.03	0.018	0.017	0.0001*	16.21*
14	0.016	0.46	0.51	0.028	0.0110*	0.011	0.01	17.32	-	0.03	0.013	0.019	0.0002*	17.32
15	0.013	0.46	1.25*	0.028	0.008	0.012	0.01	17.33	-	0.04	0.015	0.012	0.0001*	17.33
16	0.012	0.38	0.27	0.037*	0.005	0.010	0.12	17.26	1.20	0.03	0.015	0.007	0.0001*	20.80
17	0.015	0.30	1.45*	0.028	0.0125*	0.25	0.20	17.18	1.18	0.03	0.017	0.009	0.0002*	20.72
18	0.003	0.36	0.08	0.028	0.0023	1.60*	0.12	19.18	2.51	0.04	0.005	0.008	0.0001*	28.71
19	0.004	0.55	0.08	0.025	0.0024	0.12	0.15	19.20	2.50	0.04	0.003	0.013	0.0002*	26.70
20	0.003	0.58	0.21	0.038*	0.0013	0.11	0.08	28.12	2.10	0.03	0.003	0.011	0.0002*	34.42
21	0.005	1.65*	0.12	0.020	0.0013	0.08	0.06	29.25	4.08	0.04	0.004	0.011	0.0001*	41.49

* 本発明で規定する範囲外を示す

【0064】造塊した横断面が丸形のインゴットは、大気中で1220°Cに3時間加熱した後、プレス方式鍛造機で熱間鍛造し、厚さ20mm、幅100mm、長さ150mmの鋼片6枚に仕上げた。鍛造スラブは、スラブ表面を切削加工して、表面の酸化スケール、端面の割れを除去し、厚さ15mmの鋼片に仕上げた。このスラブを大気中で1220°Cに加熱し、熱間圧延して厚さ4mmに仕上げた後、量産での熱延終了直後の温度履歴を模擬した断熱材巻き付け条件で徐冷した。

【0065】M₂B型硼化物は金属化合物でありながら常温域、高温域ともに変形能が極めて悪く、熱間加工時の鋼材割れの原因となりやすいので、1000~1200°Cの温度範囲で再加熱を繰り返しながら鍛造および圧延をおこなった。コイルの両側端部の温度は低下しやすくて耳割れが発生しやすいので、コイル端面を加熱しながら熱間圧延した。

【0066】熱延素材は、大気雰囲気、810°Cにて焼純、空冷した後、酸洗して冷間圧延ミルを用いて冷間圧延をおこなった。必要に応じて、途中板厚で810°Cにおける軟化焼純と酸洗をおこない、最終板厚目標である0.3mm厚のコイルまで圧延した。

【0067】冷延コイルは、大気中、810°Cにて焼純、酸洗して供試した。酸洗後のコイル表面も通常のフェライト系ステンレス鋼と見た目は全く変わらない様相を呈していた。

【0068】図2は、冷圧板のミクロ組織(200倍)を示す。分散相がM₂B型硼化物である。

【0069】なお、B含有量の定量は下記のようにしておこなった。

【0070】各鋼片から採取した試料を、AA液(10%アセチルアセトン-1%テトラメチルアンモニウムクロライド-残りメタノール)非水溶媒液中にて、20mA/cm²の電流密度にて約3時間の定電流電解をおこな

うことで約0.4g相当を溶解し、電解後すみやかに電解試験片を超音波洗浄したAA非水溶媒液と電解に用いたAA非水溶媒溶液をフィルター径0.2μmのCoster Scientific Corporation社製“商品名Nuclepore”で濾し取り、フィルター上のM₂Bの化合物を分析した。

【0071】鋼中の硼化物量が少なく残渣量が40μg以下の少ない場合には、蒸留分離した後クルクミン吸光度法により、40μg以上の場合には硫酸(特級硫酸:特級硫酸:蒸留水=1:1:1)中で溶解した後、これを島津製作所製誘導結合プラズマ発光分光分析装置“商品名ICP-V-1014”にて金属成分を分析し、硼化物として析出しているB量を定量した。これは、一般的な定量方法である。

【0072】カーボン板との接触電気抵抗測定は、厚さ0.6mmの市販のグラッシャーカーボン板を用い、評価用ステンレス鋼試験片接触面積を1cm²とし、4端子法にて測定した。評価用試験片表面は、評価直前に湿式600番エメリーリングとし、表面を洗浄後評価に供試した。負荷荷重は12kg/cm²とした。負荷荷重により接触電気抵抗は変化するが、12kg/cm²ではほぼ一定値が得られる。

【0073】燃料電池内での性能評価に用いたコルゲート形状のセバレータ板の詳細は下記の通りである。ただし、供試鋼5については、常温での薄板加工が困難であったので、4mm厚熱延コイルから機械加工によりガス流路を切削加工し、試験に供試した。外観は、概ね図1に示した通りである。溝幅2mm、溝深さ1mmで両面に溝を形成し、アノード極側、カソード極側とした。

【0074】(1) 0.3mm厚の鋼板より成形加工したセバレータ形状: 厚さ0.3mm、縦80mm、横80mm
ガス流路: 高さ0.8mm、山と山との間隔1.2mm
(コルゲート加工)

(2) セパレータ表面仕上げ：表面をショット加工用SiC砥粒を用いて機械的にショット研磨仕上げし、5%HNO₃ + 3%HF、40°C中で15分間の超音波洗浄をおこない、さらに試験直前に6%水酸化ナトリウム水溶液を用いたアルカリ噴霧脱脂処理をおこない、流水で簡易水洗した後、バッヂ型水槽で蒸留水浸漬洗浄を3回おこない、さらに蒸留水噴霧洗浄を4分間おこなって冷風ドライヤー乾燥させた後、各試験に供した。

【0075】固体高分子型単セル電池内部にセパレータとして装填した状態での特性評価は、電池内に燃料ガスを流してから1時間経過後に単セル電池の電圧を測定し、初期の電圧と比較することにより電圧の低下率を調べて行った。なお、低下率は、1 - (1時間経過後の電圧V / 初期電圧v) により求めた。

【0076】評価に用いた固体高分子型燃料単セル電池は、米国Electrochem社製市販電池セルFC50を改造して用いた。

【0077】アノード極側燃料用ガスとしては99.9%

* 99.9%水素ガスを用い、カソード極側ガスとしては空気を用いた。電池本体は全体を78±2°Cに保温すると共に、電池内部の湿度制御は、セル出側の排ガス水分濃度測定をもとに入り側でおこなった。電池内部の圧力は1気圧である。水素ガス、空気の電池への導入ガス圧は0.04~0.20barの範囲で調整した。セル性能評価は、単セル電圧で500±20mA/cm² ~ 0.62±0.04Vが確認できた状態より継続的に測定を行った。

10 【0078】単セル性能測定用システムとしては、米国スクリブナー社製890シリーズを基本とした燃料電池計測システムを改造して用いた。電池運転状態により、特性に変化があると予想されるが、同一条件での比較評価である。

【0079】評価結果を表2に示す。

【0080】

【表2】

表2

供試 鋼No	カーボン板との接触電気抵抗 (Ω·cm ²)	固体高分子型燃料電池セル 装填による評価		備 考
		1時間経過後の単セル電圧 低下率	1-(経過後電圧V / 初期電圧v)	
1	0.13, 0.12	<0.05	<0.05	
2	0.11, 0.12	<0.05	<0.05	
3	0.10, 0.10	<0.05	<0.05	
4	0.10, 0.10	<0.05	<0.05	
5	0.10, 0.10	<0.05	<0.05	
6	0.12, 0.13	<0.05	<0.05	
7	0.11, 0.10	<0.05	<0.05	
8	0.11, 0.12	<0.05	<0.05	
9	0.11, 0.10	<0.05	<0.05	
10	0.09, 0.09	<0.05	<0.05	
11	0.10, 0.10	<0.05	<0.05	
12	0.10, 0.11	<0.05	<0.05	
13	0.53, 0.58	>0.8	>0.8	
14	0.87, 0.90	>0.8	>0.8	
15	0.91, 0.92	>0.8	>0.8	
16	0.93, 0.96	>0.8	>0.8	比較 例
17	0.94, 0.92	>0.8	>0.8	
18	0.83, 0.82	>0.8	>0.8	
19	0.84, 0.84	>0.8	>0.8	
20	0.86, 0.86	>0.8	>0.8	
21	0.83, 0.82	>0.8	>0.8	

【0081】表2から明らかのように、本発明例では電圧低下率は全て0.05未満であるのに対し、本発明で規定した化学組成を外れた比較例では、電圧低下率が0.2~0.8と極めて大きかった。また、本発明例の場合、接触電気抵抗は0.13Ω·cm²以下と低いのに対し、比較例では0.53~0.96Ω·cm²とかなり高い。

【0082】

【発明の効果】本発明のフェライト系ステンレス鋼は、耐食性に優れており、かつ接触電気抵抗が小さく、特に固体高分子型燃料電池のセパレータ用として好適であ

り、安価な固体高分子型燃料電池の製造に貢献するところ大である。

【図面の簡単な説明】

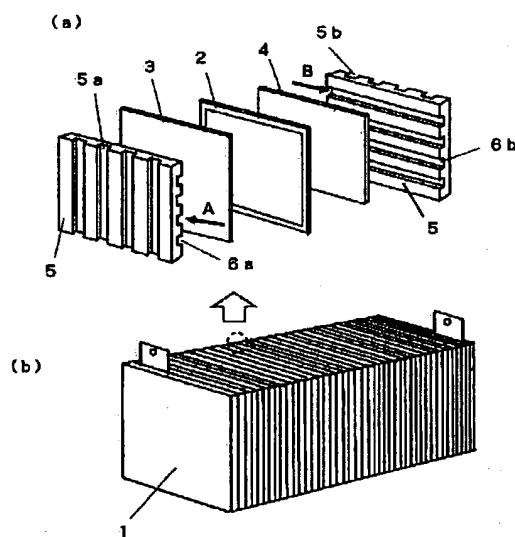
40 【図1】固体高分子型燃料電池の構造を示す図である。

【図2】析出したM₂B型硼化物のミクロ写真を示す。

【符号の説明】

- 1 燃料電池
- 2 固体分子電解質膜
- 3 燃料電極膜
- 4 酸化剤電極膜
- 5a, 5b セパレータ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 土井 教史

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住
友金属工業株式会社内

F ターム(参考) 5H026 AA06 EE08 HH05